

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-135511

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

---

(51)Int.Cl. H01F 1/08  
B22F 3/24  
C22C 38/00  
C23C 30/00  
H01F 1/053  
// C23C 18/31

---

(21)Application number : 11-318060 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL  
METALS CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1999 (72)Inventor : MAKITA AKIRA  
NOMI MASAO  
SAIGO TSUNEKAZU

---

**(54) MICROMINIATURE MAGNET EXCELLENT IN ANTICORROSION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent deterioration of squareness ratio of a demagnetizing curve after an anticorrosion covering film is coated, in a microminiature Nd-Fe-B based sintered magnet wherein single weight is at most 1 g and the surface is coated.

**SOLUTION:** Electroless plating or vapor plating is adopted as a means for forming a covering film. Quantity of hydrogen contained in magnet base material and the covering film is controlled to be at most 100 ppm. As a result, deterioration of squareness ratio of a demagnetizing curve can be prevented.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection][Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:17:01 JST 01/17/2007

Dictionary: Last updated 12/22/2006 / Priority:

[Document Name] Description

[Title of the Invention] The corrosion resistance outstanding micro magnet

[Claim(s)]

[Claim 1] The micro magnet with which the value of S/V has one or more [ 1mm-] shaped materials, it has one or more layers of coats of a metal or an alloy on the surface, and the single pile was excellent in the corrosion resistance whose magnetic hydrogen quantity is 100 ppm or less when surface area was [ Smm<sup>2</sup> and the volume ] Vmm<sup>3</sup> in a R-Fe-B system sintering permanent magnet of 1g or less.

[Claim 2] The outstanding micro magnet of the corrosion resistance according to claim 1 whose coats are chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, palladium, silver, tin, gold, lead, at least one sort of metals of the pewters, or an alloy.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The rate of area to the volume is large, for example, this invention relates to a corrosion resistance improvement of a Nd-Fe-B system sintering permanent magnet which has the micro configuration of 1g or less of single piles. The influence of the damage from a material surface is related with the outstanding micro magnet of the corrosion resistance which prevented effectively degradation of the magnetic properties resulting from the surface coating of this micro configuration article that becomes remarkable.

[0002]

[Description of the Prior Art] A Nd-Fe-B system sintering permanent magnet is fabricated grinding the Nd-Fe-B system alloy of the ingoted specific presentation, making it impalpable powder, and carrying out orientation of this in a field, sinters the acquired Plastic solid and is manufactured. Moreover, generally coating of the quality of the material is variously performed to a Nd-Fe-B system sintered magnet for the purpose of the corrosion prevention on the surface of a magnet.

[0003] Generally as the conventional coating method, vapor platings, such as resin paint and vacuum deposition, electroplating, etc. are used. Since it excels in the effectiveness of preventing the contamination of the product with which it excels in corrosion resistance, and a magnet is incorporated, especially coating that made nickel by electroplating the subject is used widely.

[0004] The Nd-Fe-B system sintered magnet is widely used for MRI, VCM, the motor, the actuator, etc., and since it has the highest magnetic properties in a practical use magnet material, it contributes to the miniaturization of these application products. Especially, the miniaturization of the configuration of the Nd-Fe-B system sintered magnet used for a motor, an actuator, etc. is being enhanced, and a thing of not a g or less has [ several millimeters and a single pile ] the new upper limit these days.

[0005] It is considered as the technique in which such a single pile manufactures a Nd-Fe-B system sintered magnet with a micro configuration of 1g or less with the sufficient yield. For example, it presses after supplying the end of precursor powder the fluidity was raised by granulation to metal mold, and the method of obtaining a magnet material with high dimensional accuracy by sintering this is indicated by JP,H10-270278,A etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Inventors did the knowledge of there being the following troubles in conventional technology in the process of examination which performs coating to the surface of a micro-shaped Nd-Fe-B system sintered magnet.

[0007] That is, when a single pile formed the nickel film by electroplating in the surface of a Nd-Fe-B system sintered magnet with a micro configuration of 1g or less, this magnet after plating was magnetized and magnetic properties were evaluated, it turned out that the square shape nature of a demagnetization curve falls remarkably.

[0008] When examination was furthermore added, it turned out that the fall of this square shape nature becomes especially remarkable when the value of S/V is one or more [ 1mm-] when the surface area of a magnet material of 1g or less is [ Smm<sup>2</sup> and the volume of a single pile ] Vmm<sup>3</sup>.

[0009] This invention solves the problem to which the square shape nature of a demagnetization curve falls remarkably by coating of the metal given to the surface of the R-Fe-B system sintered magnet of the micro configuration which became clear in the above-mentioned knowledge, or an alloy. There is little degradation of magnetic properties and it aims at offer of the R-Fe-B system sintering permanent magnet with which the coating coat excellent in corrosion resistance was formed.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated examination wholeheartedly, as for inventors, the above-mentioned single pile solving the problem of degradation of the magnetic properties accompanying the surface coating of a R-Fe-B system sintering permanent magnet with a micro configuration of 1g or less, The analytical value of the hydrogen quantity contained in the magnet material and coat after coating with the above-mentioned problem was over 100 ppm, and since the hydrogen quantity contained in the magnet material before coating was at most 10 ppm, the knowledge of the increase in hydrogen quantity originating in electroplating processing was carried out.

[0011] That is, most hydrogen atoms which increased by electroplating processing exist in the Nd-Fe-B system sintered magnet inside not a plating coat but a coat. Since a crystal magnetic anisotropy falls, the part which carried out occlusion of the hydrogen near the surface among magnet materials will lose coercive force, and it will lose the property as a magnet. Moreover, the hydrogen by which occlusion was once carried out to the magnet material cannot be removed easily.

[0012] Then, if the magnet after electroplating is heated at 800 degrees C or more, it is possible to reduce hydrogen quantity, but the fault of the plating coat itself exfoliating in this case arises. Therefore, in order to prevent degradation of the magnetic properties resulting from coat formation, it is indispensable to devise so that a magnet material may not carry out occlusion of the hydrogen during coating treatment.

[0013] If inventors control the hydrogen quantity which adopts nonelectrolytic plating or a vapor plating as a means of coat formation, and is contained in a magnet material and a coat to 100 ppm or less Even if it performed 2nd and 3rd coat formation by the galvanizing method it is the same on the coat of the 1st layer which carried out the knowledge of the ability to prevent the fall of the square shape nature of a demagnetization curve, and was formed with the above-mentioned means, or other galvanizing methods, the fall of square shape nature carried out the knowledge of few [ comparatively ] things, and completed this invention.

[0014] Namely, the single pile of this invention is a R-Fe-B system sintering permanent magnet of 1g or less. When surface area is  $S\text{mm}^2$  and the volume is  $V\text{mm}^3$ , it is the R-Fe-B system sintering permanent magnet which the value of  $S/V$  has the shaped material of  $1\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1$ , has one or more layers of coats of a metal or an alloy on the surface, and is characterized by magnetic hydrogen quantity being 100 ppm or less.

[0015]

[Embodiment of the Invention] As long as the R-Fe-B system sintering permanent magnet which is the target of this invention fabricated and sintered the precursor powder end of a necessary presentation, it could be manufactured by what kind of well-known presentation and the manufacture method.

[0016] The desirable presentation range of the R-Fe-B system magnet alloy powder of this invention is explained below. The rare earth elements R used for this system magnet alloy powder are rare earth elements which include an yttrium (Y) and include light rare earth and heavy rare earth. As R, intermediary \*\*\*\* especially Nd, and Pr are desirable also in light rare earth. Moreover, usually, have one sort in R, and although it is sufficient Being able to use two or more sorts of mixture (a misch metal, \*\*\*\*\*, etc.) for which expedient Reasons of acquisition practically, in addition, you may not be pure rare earth elements, and this R does not contain an inescapable impurity on manufacture in the available range on industry, and does not interfere.

[0017] If R is the essential element of the after alloy powder which manufactures a R-Fe-B system permanent magnet, and high magnetic properties, especially high coercive force are not acquired under by 10 atom % but 30 atom % is exceeded, a residual magnetic flux density (Br) will fall. Since the permanent magnet of the outstanding property is not obtained, the range of R of ten atoms % - 30 atom % is desirable.

[0018] B is the essential element of the after alloy powder which manufactures a R-Fe-B system permanent magnet, and since it is not obtained and the permanent magnet which was excellent since a residual magnetic flux density (Br) would fall if 28 atom % is exceeded is not obtained, high coercive force (iHc) has the range desirable at under 1 atom % of one atom % - 28 atom %.

[0019] Since high coercive force will not be acquired if a residual magnetic flux density (Br) falls under by 42 atom % and Fe which is an essential element exceeds 89 atom %, Fe is limited to 42 atoms % - 89 atom %. Moreover, although the Reason for permuting a part of Fe by Co is because the effectiveness of raising the effectiveness of raising the temperature characteristic of a permanent magnet, and corrosion resistance is acquired, if Co exceeds 50% of Fe, high coercive force will not be acquired and the outstanding permanent magnet will not be obtained. Therefore, Co makes 50% of Fe an upper limit.

[0020] In the R-Fe-B after alloy powder of this invention, in order to obtain the outstanding permanent magnet which has both a high residual magnetic flux density and high coercive force, the presentation based on R12 atom % - 16 atoms %, B4 atom % - 12 atoms %, Fe72 atom % - 84 atom % is desirable. Moreover, although the R-Fe-B after alloy powder of this invention can permit existence of an unescapable-on industrial production impurity besides R, B, and Fe The manufacturability improvement of a magnet alloy and a low price are possible by permuting a part of B below by 4.0 atom % with at least one sort and the total quantity among Cu below C below 4.0 atom %, P below 3.5 atom %, S below 2.5 atom %, and 3.5 atom %.

[0021] Into furthermore, the R-Fe-B alloy containing said R, B, Fe alloy, or Co aluminum below 9.5 atom %, Ti below 4.5 atom %, V below 9.5 atom %, Cr below 8.5 atom %, Mn below 8.0 atom %, Bi below pentatomic %, Nb below 12.5 atom %, Ta below 10.5 atom %, Mo below 9.5 atom %, The high coercive force of a permanent magnet alloy becomes possible by carrying out at least one-sort addition content among W below 9.5 atom %, Sb below 2.5 atom %, germanium below 7 atom %, Sn below 3.5 atom %, Zr below 5.5 atom %, and Hf below 5.5 atom %.

[0022] In this invention, a single pile is 1g or less, and when surface area is  $S\text{mm}^2$  and the volume is  $V\text{mm}^3$ , the value of  $S/V$  limits the configuration of the material before coat formation of a R-Fe-B system sintering permanent magnet to what has one or more [ 1mm-] configurations. When a single pile exceeds 1g or the value of  $S/V$  is less than [ 1mm-] one configuration Although there are [ the fall of the square shape nature of the demagnetization curve resulting from the change near the magnet material surface made into the problem by this invention ] some, since the rate of surface area to the volume is small, when the whole magnet estimates magnetic properties, influence does not appear in \*\*\*\*.

[0023] Therefore, when a single pile exceeds 1g, or when the value of  $S/V$  is less than [ 1mm-] one configuration, it carries out the outside of the object of this invention. As this effect of the invention has few single piles at 1g or less, and the more its value of  $S/V$  is larger exceeding 1mm-1, the more it serves as \*\*\*\*. If an example is shown, the conditions from which the value of 0.9g and  $S/V$  is set to 1.2mm-1, and the single pile of the Nd-Fe-B system sintered magnet of the cube shape whose die length of one side is 5mm, for example is the target of this invention will be fulfilled.

[0024] Since the magnet with a magnitude of 10 micrometers or less which is the limitation of a manufacturing technology and the crystal grain diameter of the usual Nd-Fe-B system sintered magnet cannot have coercive force, it is limited for the upper limit of the value of  $S/V$  to one or less [ about 50mm-]. the configuration of the magnet material used for this invention -- the value of  $S/V$  -- 1 or more [ 1mm-] and 1 or less [ 50mm-] -- it is 1 or more [ 2mm-] and 1 or less [ 20mm-] more preferably one or less [ 30mm-] one or more [ 1.5mm-].

[0025] Moreover, in the case of the configuration where the sum total of the area of all the fields which perform coat formation performed calculation of the surface area ( $S$ ) of a magnet material, for example, holes, such as a ring, opened, the area inside a hole shall also be contained in this invention. In addition, in this invention, when making surface area  $S$  of a magnet material a fixed quantity, irregularity of less than 50 micrometers of differences of elevation in the magnet surface shall be disregarded.

[0026] Configuration grant may be performed only by metal mold shaping and sintering, without if possible processing it with the case where configuration grant is carried out by machining from a large material as a method of producing the R-Fe-B system sintered magnet which has the dimension limited on condition of the above. Since the supply in the precursor powder end of the metal mold which has small opening in the case of the latter becomes difficult, it is desirable to corn the end of precursor powder beforehand, to raise a fluidity, and to make powder supply to metal mold easy before shaping.

[0027] In this invention, nonelectrolytic plating does not carry out performing energization between the plating liquid and the magnet material by an external power, but immerses magnet funiculus material into the plating liquid adjusted to the nonelectrolytic plating containing a reducing agent and a metal ion, and the processing which carries out coat formation to a material surface is said. Since what begins nickel and copper and performs coat formation of various metals and an alloy is developed

by nonelectrolytic plating liquid, these well-known nonelectrolytic plating liquid can be used for it.

[0028] In nonelectrolytic plating, a single pile can ~~control the increase in the hydrogen quantity contained in the magnet material and coat after covering to 50 ppm or less~~, if the thickness of a coat is a realistic less than value, for example, 50 micrometers, even if the value of S/V is one or more [ 1mm-] in 1g or less.

[0029] It is with electroplating and nonelectrolytic plating which are generally used, and the Reason the hydrogen quantity by which occlusion is carried out to a magnet material at the time of coat formation differs is as follows. The hydrogen ion (H+) or the oxonium ion (H<sub>3</sub>O+) exists in any plating liquid in liquid. These ion has high mobility compared with a metal ion, and if the potential difference is in plating liquid, it can be moved easily.

[0030] In electroplating, in order to carry out electrocrystallization of the metal on the surface of a magnet material, electronegative potential is applied, but [ for this reason ] a perpendicular electric field gradient occurs on the surface of a material. A hydrogen ion etc. can be drawn near to the magnet surface rather than a metal ion at high speed for this electric field gradient, and is further diffused inside the magnet by making the electric field gradient inside magnetic into driving force.

[0031] On the other hand, although a metal coat is formed in a material surface in nonelectrolytic plating in an operation of the reducing agent contained in plating liquid, since an exchange of the electron in this process is performed at random in all the locations of a material surface, a macroscopic electric field gradient like [ in electrolysis plating ] is not generated. Moreover, since it will become parallel to a material surface even if an electric field gradient occurs, the driving force which diffuses a hydrogen ion etc. inside a magnet cannot become.

[0032] Since it stated above, when nonelectrolytic plating is adopted, the hydrogen quantity by which occlusion is carried out to a magnet material compared with electroplating at the time of coat formation can be reduced remarkably.

[0033] In this invention, it is desirable to use chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, palladium, silver, tin, gold, lead, at least one sort of metals of the pewters, or an alloy for the quality of the material of the coat formed on the surface of a magnet material.

[0034] When the coat of the 1st layer which consists of the above-mentioned quality of the material by the above-mentioned method is formed in the surface of a magnet material with nonelectrolytic plating, You may form in the outside of the coat of the 1st layer the 2nd and 3rd coat which consists of chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, palladium, silver, tin, gold, lead, at least one sort of metals of the pewters, or an alloy.

[0035] In the case of such a multilayer film, at the time of the 2nd [ or more ]-layer coat formation, the coat of the 1st layer can prevent that hydrogen is spread in a magnet material from the exterior. Therefore, the formation method of the coat of the 2nd more than layer becomes possible [ that do not necessarily limit to nonelectrolytic plating but \*\* also controls a final hydrogen content also by electroplating to 100 ppm or less, for example ], and can prevent the fall of square shape nature.

[0036] In this invention, the thickness of the coat formed is suitably chosen by balance with the configuration of a magnet material, and the corrosion resistance intensity searched for from a magnetic operating environment. If the sum total of the thickness of all the coats formed in the surface of the magnet material which has the configuration which is the target of this invention exceeds 50 micrometers Since the need of enlarging the volume of the whole magnet arises in order for the rate of the volume of a coat to the volume of a magnet material to become large, and for the flux density on the surface of a magnet to fall or to obtain the flux density of fixed magnitude, it is not desirable. Moreover, if coat thickness is thinner than 3 micrometers, sufficient corrosion resistance will not be acquired.

[0037] As for the sum total of the thickness of the coat in this invention, it is desirable to make it 3 micrometers or more and 50 micrometers or less. More desirable coat thickness is 5 micrometers or more and 30 micrometers or less.

[0038] In this invention, it is desirable to use well-known vapor-plating methods, such as vacuum deposition and sputtering, for formation of a coat in order to control a hydrogen content to 100 ppm or less. It is also possible to form a multilayer film combining the aforementioned nonelectrolytic plating or electroplating. Moreover, when forming a multilayer film in this invention, the quality of the material of the coat of the 1st layer and the 2nd and more than [ 3rd ] coat may be the same, or may differ, or any are sufficient as it.

[0039] The R-Fe-B system sintering permanent magnet has the property which is easy to carry out occlusion of the hydrogen. If the magnet material which has the configuration which is the target of this invention is electroplated on the same conditions, even if diffusion and the depth from the material surface by which occlusion is carried out are equivalent to the case of a big material, hydrogen Since it is [ the rate of the volume of a part that coercive force declines ] large compared with the volume of the whole magnet, if the magnetic properties of the whole magnet are evaluated by hydrogen absorption, the square shape nature of a demagnetization curve will fall remarkably.

[0040] In order to know the above-mentioned rate of a volume ratio, the method of analyzing the hydrogen content after coat shaping is the simplest. Namely, the hydrogen quantity contained in the magnet material before coating is at most about 10 ppm, and, as for the hydrogen by which occlusion is carried out during coating treatment, most exists near [ instead of a coat ] the surface of a magnet material. Therefore, if the hydrogen quantity contained in the magnet material and coat after covering is analyzed, the standard of the rate of a volume ratio of a part to which coercive force fell in response to the influence of hydrogen absorption in the magnet material will be obtained.



[0041] The content of hydrogen shall be expressed with the relative value (unit: ppm) to the analyzed weight of a sample instead of an absolute value in this invention. Since the square shape nature of a demagnetization curve will fall notably if the above-mentioned hydrogen quantity exceeds [ a single pile ] 100 ppm at 1g or less in these one or more [ 1mm-] system sintered magnets in the value of S/V, as for the hydrogen quantity contained in a magnet material and a coat, 100 ppm or less are desirable. The more desirable range of hydrogen quantity is 50 ppm or less.

[0042] The method of measuring the gas emitted as a method of analyzing the hydrogen quantity contained in this system sintered magnet after coat shaping when the whole sample is heated is the simplest. Although what is necessary is just to be able to measure more preferably the hydrogen quantity contained only in the magnet material except a coat part, this is impossible as a matter of fact. However, since most hydrogen in a sample exists in a magnet material, even if it analyzes the whole sample which consists of a magnet material and a coat, it does not interfere at all.

[0043] It is desirable that this invention uses a sample oscillatory type magnetometer (VSM) for evaluation of the magnetic properties of the micro magnet of the target specific shape. The square shape nature of a demagnetization curve is defined as follows. that is, a pulsed magnetic field etc. should boil a sample -- after carrying out \*\*\*\*\* magnetization, the 1st quadrant and the 2nd quadrant of a demagnetization curve (J-H curve) are measured using VSM, and a demagnetizing field is amended by a suitable method. The y-coordinate of the intersection of a demagnetization curve and the y-axis shows the residual magnetic flux density  $B_r$  on the obtained graph. It is parallel to a x axis on a graph, the straight line of as [ whose a y-coordinate is  $B_r \times 0.9$  ] is drawn, and the absolute value  $H_k$  of the x-coordinate ( $-H_k$ ) of the intersection of that straight line and demagnetization curve is defined as the square shape nature of this demagnetization curve.

[0044] With the magnet excellent in square shape nature, since the magnetization J of the 2nd quadrant falls rapidly with a coercive force point by \*\*\*\* regularity until it results in the coercive force point  $H_{cJ}$ , a demagnetization curve serves as a form which was square right-angled. In this case,  $H_k$  becomes almost the same as the value of  $H_{cJ}$ . On the other hand, with the magnet to which square shape nature is falling for a certain Reason, the magnetization J of the 2nd quadrant falls gradually from  $B_r$ , and the value of  $H_k$  becomes low compared with the value of  $H_{cJ}$ . The fall of square shape nature does not have the constant coercive force inside magnetic, and means that the low place of coercive force exists partially. Since the coercive force  $H_{cB}$  on a B-H curve and maximum energy product (BH) max will fall and the flux density on the surface of a magnet will also fall if square shape nature falls, it is not desirable on magnetic properties.

[0045]

[Example] 31.0weight %, B has the presentation which it becomes from Remainder Fe and the element contained unescapable 1.0weight %, fabricated in the field the end of Nd-Fe-B system precursor powder whose mean particle diameter is 3.0 micrometers, sintered the acquired Plastic solid at 1080 degrees C for 2 hours, and example 1Nd

obtained the sintered magnet. Then, cut processing of this was carried out and many magnet samples of one-side piles [ 3.0mm (S/V=2mm<sup>2</sup>) and 0.02g of single piles ] cube shape were produced.

[0046] The hydrogen content of the obtained sample was 8 ppm. Moreover, as for the magnetic properties after magnetization, the residual magnetic flux densities Br were [ 1.30T and the coercive force HcJ of 1050 kA/m and the square shape nature of the demagnetization curve ] 950 kA/m.

[0047] Next, the coat of the quality of the material shown in Table 1 at the obtained sample was formed with vacuum deposition, sputtering, or nonelectrolytic plating by the thickness similarly shown in Table 1. The result of having measured the square shape nature of the hydrogen quantity contained in the sample after coat formation and the demagnetization curve after magnetization, respectively is shown in Table 1.

[0048] One side of the same magnet as what was produced in the comparative example 1 example 1 formed the coat of the quality of the material shown in Table 1 with electroplating by energization by the thickness similarly shown in Table 1 to the cube sample which is 3.0mm. The result of having measured the square shape nature of the hydrogen content of the sample after coat formation and the demagnetization curve after magnetization, respectively is shown in Table 1.

[0049] According to this invention from the result shown in Table 1, it sets to the surface coating of a micro configuration article. It turns out that the hydrogen quantity contained in a magnet material and a coat can be 100 ppm or less, and the value of the square shape nature of a demagnetization curve can prevent the fault which decreases remarkably compared with coating before as the result as compared with what is depended on electroplating.

[0050]

[Table 1]

	被膜材質	被膜形成方法	被膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	水素量 (ppm)	H <sub>k</sub> (kA/m)
実施例 1	クロム	無電解めっき	6	11	940
	鉄	無電解めっき	8	10	935
	コバルト	無電解めっき	3	9	930
	ニッケル	無電解めっき	17	23	925
	銅	無電解めっき	32	60	895
	亜鉛	無電解めっき	5	10	945
	パラジウム	スパッタリング	13	27	935
	銀	無電解めっき	9	18	910
	スズ	無電解めっき	50	95	890
	金	真空蒸着	5	11	915
	鉛	無電解めっき	14	12	900
	ハンダ	無電解めっき	9	13	905
比較例 1	クロム	電気めっき	12	126	445
	ニッケル	電気めっき	19	162	430
	銅	電気めっき	29	218	315
	スズ	電気めっき	47	239	230
	金	電気めっき	6	105	485
	ハンダ	電気めっき	11	173	390

\*水素量は、磁石素材と被膜からなる試料全体に含まれる水素の分析値(相対値)で表す

[0051] Example 2Nd has the presentation which B becomes from Remainder Fe and the element contained unescapable 1.0weight % 31.0weight %. The slurry of 70% of concentration was produced by adding 30g of 10% water solutions of polyvinyl alcohol to 1kg as a binder in the end of neodymium iron-boron system precursor powder whose mean particle diameter is 3.0 micrometers, adding water further, and stirring. By supplying and carrying out spray drying of this slurry to a spray dryer, the granulation powder whose mean particle diameter (secondary particle diameter) is 80 micrometers was obtained.

[0052] Then, after supplying this granulation powder to metal mold and fabricating it among a field, the debinder of the acquired Plastic solid was carried out at 500 degrees C into hydrogen for 2 hours. It sintered at 1080 degrees C succeedingly for 2 hours, and the sample with the outer diameter of 2.0mm, a bore of 1.0mm, and a height of 1.0mm (0.018g of single piles, S/V=6mm<sup>-1</sup>) was obtained.

[0053] The orientation direction of the sample was a height direction. The hydrogen content of the obtained sample was 9 ppm. Moreover, as for the magnetic properties after magnetization, the residual magnetic flux densities Br were [ 1.25T and the coercive force HcJ of 1080 kA/m and the square shape nature of the demagnetization curve ] 960 kA/m.

[0054] Next, after forming the coat of the 1st layer by the vapor plating shown in Table 2 at the obtained sample, or nonelectrolytic plating, the coat of the 2nd layer further shown in Table 2 was fabricated. \*\*\*\*\* is shown for the square shape nature of the hydrogen quantity contained in the sample after obtained two-layer coating, and the demagnetization curve after magnetization in Table 2, respectively.

[0055] After forming the coat of the same specification as the 2nd layer of the example 2 shown in Table 2 in the sample of the same lot as what was used in the comparative example 2 example 2 at the 1st layer, the result of having measured the square shape nature of the hydrogen quantity contained in a sample and the demagnetization curve after magnetization, respectively is shown in Table 2.

[0056] According to this invention, from the result shown in Table 2, the hydrogen quantity contained in a magnet material and a coat could be 100 ppm or less by preparing a vapor plating or an electroless plating layer as a substrate of electroplating in the surface coating of a micro configuration article. the case where there is no foundation layer as the result -- \*\* -- it turns out that it compares and the value of the square shape nature of a demagnetization curve can prevent the fault which decreases remarkably compared with coating before.

[0057]

[Table 2]

	第1層			第2層			水素量 (ppm)	H <sub>k</sub> (kA/m)
			厚さ μm			厚さ μm		
実 施 例 2	コバルト	無電解めっき	6	ニッケル	電気めっき	25	94	920
	ニッケル	真空蒸着	8	クロム	電気めっき	15	32	950
	銅	無電解めっき	17	ハンダ	電気めっき	20	47	935
比 較 例 2	ニッケル	電気めっき	25	-	-	-	186	95
	クロム	電気めっき	15	-	-	-	127	240
	ハンダ	電気めっき	20	-	-	-	169	175

\*水素量は、磁石素材と被膜からなる試料全体に含まれる水素の分析値(相対値)で表す

[0058]

[Effect of the Invention] According to this invention, the problem to which the square shape nature of a demagnetization curve falls remarkably by coating of the metal given to the surface of the micro-shaped R-Fe-B system sintered magnet or an alloy is solved. There is little degradation of the magnetic properties after formation of a

R2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-135511

(P2001-135511A)

(43)公開日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/24	1 0 2	B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z 4 K 0 2 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 4 K 0 4 4
	3 0 4		3 0 4 5 E 0 4 0
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-318060

(22)出願日 平成11年11月9日(1999.11.9)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 横田 顯

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 能見 正夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100075535

弁理士 池条 重信 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性のすぐれた超小型磁石

(57)【要約】

【課題】 単重が1g以下の超小型形状で表面にコーティングを施されたNd - Fe - B系焼結磁石で、耐食性被膜コーティング後の減磁曲線の角形性の低下を防止する。

【解決手段】 被膜形成の手段として無電解めっき、または気相めっきを採用し、かつ、磁石素材と被膜に含まれる水素量を100ppm以下にコントロールすれば、減磁曲線の角形性の低下が防止できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単重が1g以下のR-Fe-B系統結永久磁石で、表面積が $S\text{mm}^2$ 、体積が $V\text{mm}^3$ であるとき、 $S/V$ の値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上の素材形状を有し、その表面に金属又は合金の被膜を1層以上有し、磁石の水素量が100ppm以下である耐食性のすぐれた超小型磁石。

【請求項2】 被膜が、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、スズ、金、鉛、ハンダのうちの少なくとも1種の金属または合金である請求項1に記載の耐食性のすぐれた超小型磁石。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、体積に対する面積の割合の大きい、例えば単重1g以下の超小型形状を有するNd-Fe-B系統結永久磁石の耐食性の改良に関し、素材表面からのダメージの影響が顕著となる該超小型形状品の表面コーティングに起因する磁気特性の劣化を効果的に防止した耐食性のすぐれた超小型磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】 Nd-Fe-B系統結永久磁石は、溶製した特定組成のNd-Fe-B系合金を粉砕して微粉末にし、これを磁界中で配向しながら成形し、得られた成形体を焼結して製造される。また、Nd-Fe-B系統結磁石には、一般に磁石表面の腐食防止の目的で種々材質のコーティングが施される。

【0003】 従来のコーティング方法としては、樹脂塗装、蒸着法などの気相めっき、電気めっきなどが一般に用いられている。特に、電気めっきによるニッケルを主体としたコーティングは耐食性にすぐれ、また、磁石の組み込まれる製品のコンタミネーションを防止する効果にすぐれているため、広く用いられている。

【0004】 Nd-Fe-B系統結磁石は、MRI、VCM、モータ、アクチュエータなどに広く使われており、実用磁石材料の中で最も高い磁気特性を有するため、これらの応用製品の小型化に貢献している。中でも、モータ、アクチュエータなどに用いられるNd-Fe-B系統結磁石の形状は小型化の一途をたどっており、最近では最大寸法が数mm、単重が1g以下のものも珍しくない。

【0005】 このような単重が1g以下の超小型形状のNd-Fe-B系統結磁石を歩留まりよく製造する技術として、例えば、造粒によって流動性を高めた原料粉末を金型に供給後圧縮成形し、これを焼結することで寸法精度の高い磁石素材を得る方法が特開平10-270278号などに開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 発明者らは、超小型形状のNd-Fe-B系統結磁石の表面にコーティングを施す検討の過程において、従来技術には以下の問題点があることを知見した。

【0007】 すなわち、単重が1g以下の超小型形状のNd-Fe-

B系統結磁石の表面に例えば電気めっきによるニッケル被膜を形成した場合、めっき後の該磁石を着磁して磁気特性を評価すると減磁曲線の角形性が著しく低下することがわかった。

【0008】 さらに検討を加えると、この角形性の低下は、単重が1g以下の磁石素材の表面積が $S\text{mm}^2$ 、体積が $V\text{mm}^3$ であるとき、 $S/V$ の値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上の場合に特に顕著になることがわかった。

【0009】 この発明は、上記の知見で明らかになった超小型形状のR-Fe-B系統結磁石の表面に施した金属又は合金のコーティングにより減磁曲線の角形性が著しく低下する問題を解消し、磁気特性の劣化が少なく、かつ耐食性にすぐれたコーティング被膜の形成されたR-Fe-B系統結永久磁石の提供を目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記の単重が1g以下の超小型形状のR-Fe-B系統結永久磁石の表面コーティングに伴う磁気特性の劣化の問題を解消すべく鋭意検討を重ねた結果、上記の問題のあるコーティング後の磁石素材と被膜に含まれる水素量の分析値は100ppmを超えており、コーティング前の磁石素材に含まれる水素量はたかだか10ppmなので、水素量の増加は電気めっき処理に起因することを知見した。

【0011】 すなわち、電気めっき処理によって増加した水素原子の大半は、めっき被膜ではなく被膜よりも内側のNd-Fe-B系統結磁石中に存在している。磁石素材のうち表面付近の水素を吸蔵した部分は、結晶磁気異方性が低下するため保磁力を失い、磁石としての性質を失ってしまう。また、磁石素材に一旦吸蔵された水素は容易に取り除くことができない。

【0012】 そこで、電気めっき後の磁石を800℃以上に加熱すれば水素量を低減することは可能だが、この場合はめっき被膜そのものが剥離するなどの不具合が生じる。従って、被膜形成に起因する磁気特性の劣化を防ぐには、コーティング処理中に磁石素材が水素を吸蔵しないように工夫することが必要不可欠である。

【0013】 発明者らは、被膜形成の手段として無電解めっき、または気相めっきを採用し、かつ、磁石素材と被膜に含まれる水素量を100ppm以下にコントロールすれば、減磁曲線の角形性の低下が防止できることを知見し、また、上記の手段で形成した第1層の被膜上に同様のめっき法、または他のめっき法によって第2、第3の被膜形成を行っても、角形性の低下が比較的小さいことを知見し、この発明を完成させた。

【0014】 すなわち、この発明は、単重が1g以下のR-Fe-B系統結永久磁石で、表面積が $S\text{mm}^2$ 、体積が $V\text{mm}^3$ であるとき、 $S/V$ の値が $1\text{mm}^{-1} \sim 50\text{mm}^{-1}$ の素材形状を有し、その表面に金属又は合金の被膜を1層以上有し、磁石の水素量が100ppm以下であることを特徴とするR-Fe-B系統結永久磁石である。

【0015】

【発明の実施の形態】この発明の対象となるR-Fe-B系焼結永久磁石は、所要組成の原料粉末を成形して焼結したものであれば、公知のいかなる組成、製造方法で製造されたものでよい。

【0016】以下にこの発明のR-Fe-B系磁石合金粉末の好ましい組成範囲を説明する。本系磁石合金粉末に使用される希土類元素Rはイットリウム(Y)を包含し、軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素である。Rとしては、軽希土類をもつて足り、特にNd、Prが好ましい。また通例Rのうち1種もつて足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジウムなど)を入手上の便宜などの理由により用いることができ、なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避の不純物を含有するもので差し支えない。

【0017】Rは、R-Fe-B系永久磁石を製造する合金粉末の必須元素であって、10原子%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を超えると残留磁束密度(Br)が低下して、優れた特性の永久磁石が得られないため、Rは10原子%~30原子%の範囲が好ましい。

【0018】Bは、R-Fe-B系永久磁石を製造する合金粉末の必須元素であって、1原子%未満では高い保磁力(iHc)は得られず、28原子%を超えると残留磁束密度(Br)が低下するため、優れた永久磁石が得られないため、1原子%~28原子%の範囲が好ましい。

【0019】必須元素であるFeは、42原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、89原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは42原子%~89原子%に限定する。また、Feの一部をCoで置換する理由は、永久磁石の温度特性を向上させる効果及び耐食性を向上させる効果が得られるためであるが、CoはFeの50%を超えると高い保磁力が得られず、優れた永久磁石が得られない。よってCoはFeの50%を上限とする。

【0020】この発明のR-Fe-B合金粉末において、高い残留磁束密度と高い保磁力を共に有する優れた永久磁石を得るためには、R12原子%~16原子%、B4原子%~12原子%、Fe72原子%~84原子%を基本とする組成が望ましい。また、この発明のR-Fe-B合金粉末は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避の不純物の存在を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計で4.0原子%以下で置換することにより、磁石合金の製造性改善、低価格が可能である。

【0021】さらに、前記R、B、Fe合金あるいはCoを含有するR-Fe-B合金に、9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、5.5原子%以下のHfのうち少なくとも

1種添加含有させることにより、永久磁石合金の高保磁力が可能になる。

【0022】この発明において、R-Fe-B系焼結永久磁石の被膜形成前の素材の形状は、単重が1g以下で、表面積が $5\text{mm}^2$ 、体積が $1\text{mm}^3$ であるとき、S/Vの値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上の形状を有するものに限定する。単重が1gを超えたり、S/Vの値が $1\text{mm}^{-1}$ 未満の形状である場合は、この発明で問題としている磁石素材表面付近の変化に起因する減磁曲線の角形性の低下は多少はあるものの、体積に対する表面積の割合が小さいために、磁石全体で磁気特性を評価した場合に影響が顕著に表れてこない。

【0023】従って、単重が1gを超える場合や、S/Vの値が $1\text{mm}^{-1}$ 未満の形状である場合はこの発明の対象外とする。この発明の効果は、単重が1g以下で少なければ少ないほど、また、S/Vの値が $1\text{mm}^{-1}$ を超えて大きければ大きいほど顕著となる。具体例を示すと、例えば一辺の長さが5mmの立方体形状のNd-Fe-B系焼結磁石の単重は0.9g、S/Vの値は $1.2\text{mm}^{-1}$ となり、この発明の対象となる条件を満たす。

【0024】S/Vの値の上限値については、製造技術の限界や、通常のNd-Fe-B系焼結磁石の結晶粒径である $10\mu\text{m}$ 以下の大きさの磁石は保磁力を持ち得ないことから、約 $50\text{mm}^{-1}$ 以下に限定される。この発明に用いる磁石素材の形状は、S/Vの値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上、 $50\text{mm}^{-1}$ 以下、好ましくは $1.5\text{mm}^{-1}$ 以上、 $30\text{mm}^{-1}$ 以下、より好ましくは $2\text{mm}^{-1}$ 以上、 $20\text{mm}^{-1}$ 以下である。

【0025】また、この発明において、磁石素材の表面積(S)の計算は被膜形成を行う全ての面の面積の合計で行い、例えば、リングなどの穴のあいた形状の場合は、穴の内部の面積も含まれるものとする。なお、この発明において、磁石素材の表面積Sを定量する際に、磁石表面における高低差 $50\mu\text{m}$ 未満の凹凸は無視するものとする。

【0026】上記の条件で限定された寸法を有するR-Fe-B系焼結磁石を作製する方法としては、大きい素材から機械加工によって形状付与する場合と、なるべく加工せずに金型成形と焼結だけで形状付与を行う場合とがある。後者の場合には、小さな開口部を有する金型への原料粉末の供給が困難となるので、成形の前に予め原料粉末を造粒して流動性を高め、金型への給粉を容易にしておくことが好ましい。

【0027】この発明において、無電解めっきは、外部電源によるめっき液と磁石素材との間の通電を行うことをせず、還元剤と金属イオンとを含む無電解めっき用に調整されためっき液の中に磁石素材を浸漬し、素材表面に被膜形成を行う処理をいう。無電解めっき液には、ニッケル、銅をはじめさまざまな金属、合金の被膜形成を行うものが開発されているので、これらの公知の無電解めっき液を用いることができる。

【0028】無電解めっきにおいて、単重が1g以下でS/Vの

値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上であっても、被膜の厚さが現実的な値、例えば $50\mu\text{m}$ 以下であれば、被覆後の磁石素材と被膜に含まれる水素量の増加を $50\text{ppm}$ 以下に抑制することができる。

【0029】一般に用いられる電気めっきと無電解めっきとで、被膜形成時に磁石素材に吸蔵される水素量が異なる理由は以下の通りである。いずれのめっき液にも液中に水素イオン( $\text{H}^+$ )、あるいはオキシニウムイオン( $\text{H}_3\text{O}^+$ )が存在している。これらのイオンは金属イオンに比べて移動度が高く、めっき液中に電位差があれば容易に動くことができる。

【0030】電気めっきでは、磁石素材の表面に金属を電析させるために負の電位をかけるが、このために素材の表面に垂直な電場勾配が発生する。水素イオン等は、この電場勾配のために金属イオンよりも高速で磁石表面に引き寄せられ、磁石の内部の電場勾配を駆動力としてさらに磁石内部へと拡散していく。

【0031】一方、無電解めっきでは、めっき液中に含まれる還元剤の作用で素材表面に金属被膜が形成されるが、この過程での電子のやりとりは素材表面のあらゆる位置でランダムに行われるため、電解めっきの場合のようなマクロな電場勾配は発生しない。また、仮に電場勾配が発生したとしても、それは素材表面に平行なものとなるため、水素イオン等を磁石内部に拡散させる駆動力とはなり得ない。

【0032】以上に述べた理由から、無電解めっきを採用した場合、電気めっきに比べて被膜形成時に磁石素材に吸蔵される水素量を著しく低下させることができる。

【0033】この発明において、磁石素材の表面に形成する被膜の材質にはクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、スズ、金、鉛、ハンダのうちの少なくとも1種の金属又は合金を用いることが好ましい。

【0034】前述の方法により、磁石素材の表面に上記の材質からなる第1層目の被膜を無電解めっきによって形成した場合、第1層目の被膜の外側にクロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、スズ、金、鉛、ハンダのうちの少なくとも1種の金属又は合金からなる第2、第3の被膜を形成してもよい。

【0035】このような多層被膜の場合、第2層以上の被膜形成時には第1層目の被膜が水素が外部から磁石素材内に拡散することを防止できる。従って、第2層以上の被膜の形成方法は、必ずしも無電解めっきに限定せずとも、例えば電気めっきによっても最終的な水素含有量を $100\text{ppm}$ 以下に制御することが可能となり、角形性の低下が防止できる。

【0036】この発明において、形成される被膜の厚さは、磁石素材の形状とのバランスと、磁石の使用環境から求められる耐食性の程度とによって適宜選択される。この発明の対象となる形状を有する磁石素材の表面に形成さ

れたすべての被膜の厚さの合計が $50\mu\text{m}$ を超えると、磁石素材の体積に対する被膜の体積の割合が大きくなり、磁石表面の磁束密度が低下してしまい、あるいは一定の大きさの磁束密度を得るために磁石全体の体積を大きくする必要が生ずるので好ましくない。また、被膜厚みが $3\mu\text{m}$ よりも薄いと十分な耐食性が得られない。

【0037】この発明における被膜の厚みの合計は、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。より好ましい被膜厚みは $5\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下である。

【0038】この発明において、被膜の形成に真空蒸着、スパッタリングなどの公知の気相めっき法を用いることは、水素含有量を $100\text{ppm}$ 以下に制御するために好ましい。前記の無電解めっき、あるいは電気めっきと組み合わせて多層被膜を形成することも可能である。また、この発明において多層被膜を形成する場合、第1層目の被膜と第2、第3以上の被膜の材質は同一であっても異なってもいずれでもよい。

【0039】R-Fe-B系焼結永久磁石は、水素を吸蔵しやすい性質を持っている。この発明の対象となる形状を有する磁石素材を同じ条件で電気めっきすると、水素が拡散、吸蔵される素材表面からの深さは大きな素材の場合と同等であっても、水素吸蔵によって保磁力が低下する部分の体積の割合が磁石全体の体積に比べて大きいために、磁石全体の磁気特性を評価すると減磁曲線の角形性が著しく低下する。

【0040】上記の体積比率を知るためには、被膜成形後の水素含有量を分析する方法が最も簡便である。すなわち、コーティング前の磁石素材に含まれる水素量はただか $10\text{ppm}$ 程度であり、コーティング処理中に吸蔵される水素はほとんどが被膜ではなく磁石素材の表面付近に存在する。従って、被覆後の磁石素材と被膜に含まれる水素量を分析すれば、磁石素材の中で水素吸蔵の影響を受けて保磁力が低下した部分の体積比率の目安が得られる。

【0041】この発明において、水素の含有量は絶対値でなく、分析した試料の重量に対する相対値(単位:ppm)で表すものとする。単重が $1\text{g}$ 以下で、 $S/V$ の値が $1\text{mm}^{-1}$ 以上の本系焼結磁石においては、上記の水素量が $100\text{ppm}$ を超えると減磁曲線の角形性が顕著に低下するため、磁石素材と被膜に含まれる水素量は $100\text{ppm}$ 以下が好ましい。水素量のより好ましい範囲は $50\text{ppm}$ 以下である。

【0042】被膜成形後の本系焼結磁石に含まれる水素量を分析する方法としては、試料全体を加熱したときに放出されるガスを測定する方法が最も簡便である。より好ましくは、被膜部分を除く磁石素材のみに含まれる水素量が測定できればよいが、これは事実上不可能である。しかし、試料中の水素のほとんどは磁石素材中に存在しているので、磁石素材と被膜からなる試料全体の分析を行っても何ら差し支えない。

【0043】この発明が対象とする特定形状の超小型磁石の



磁気特性の評価には、試料振動型磁力計(VSM)を用いるのが好ましい。減磁曲線の角形性は以下のように定義する。すなわち、試料をパルス磁界等によりフル着磁した後、VSMを用いて減磁曲線(J-H曲線)の第1象限と第2象限を測定し、適当な方法により反磁界の補正を行う。得られたグラフ上において、減磁曲線とy軸との交点のy座標は残留磁束密度Brを示す。グラフ上にx軸と平行でy座標が $Br \times 0.9$ であるような直線を引き、その直線と減磁曲線との交点のx座標( $-H_k$ )の絶対値 $H_k$ をこの減磁曲線の角形性と定義する。

【0044】角形性がすぐれた磁石では、第2象限の磁化Jは保磁力点 $H_{cJ}$ に至るまでほぼ一定で保磁力点で急激に低下するので、減磁曲線は直角に角張った形となる。この場合、 $H_k$ は $H_{cJ}$ の値とほとんど同じになる。一方、何らかの理由で角形性が低下している磁石では第2象限の磁化JはBrから徐々に低下し、 $H_k$ の値は $H_{cJ}$ の値に比べて低くなる。角形性の低下は、磁石の内部の保磁力が一定でなく、部分的に保磁力の低いところが存在することを意味する。角形性が低下すると、B-H曲線上の保磁力 $H_{cB}$ や最大エネルギー積(BH)maxが低下し、磁石表面の磁束密度も低下するため、磁気特性上好ましくない。

【0045】

【実施例】実施例1

Ndが31.0重量%、Bが1.0重量%、残部Fe及び不可避免的に含有される元素からなる組成を有し、平均粒径が3.0 $\mu$ mのNd-Fe-B系原料粉末を磁界中で成形し、得られた成形体

を1080℃で2時間焼結して焼結磁石を得た。その後、これを切断加工して一辺3.0mm( $S/V=2\text{mm}^{-1}$ )、単重0.02gの立方体形状の磁石試料を多数個作製した。

【0046】得られた試料の水素含有量は8ppmであった。また、着磁後の磁気特性は、残留磁束密度Brが1.30T、保磁力 $H_{cJ}$ が1050kA/m、減磁曲線の角形性は950kA/mであった。

【0047】次に、得られた試料に表1に示す材質の被膜を同じく表1に示す厚みで真空蒸着、スパッタリング、または無電解めっきにより形成した。被膜形成後の試料に含まれる水素量と、着磁後の減磁曲線の角形性をそれぞれ測定した結果を表1に示す。

【0048】比較例1

実施例1で作製したものと同一磁石の一辺が3.0mmの立方体試料に対して、表1に示す材質の被膜を同じく表1に示す厚みで通電による電気めっきで形成した。被膜形成後の試料の水素含有量と、着磁後の減磁曲線の角形性をそれぞれ測定した結果を表1に示す。

【0049】表1に示した結果から、この発明によれば、超小型形状品の表面コーティングにおいて、磁石素材と被膜に含まれる水素量を100ppm以下とすることができ、その結果として、電気めっき法によるものと比較して、減磁曲線の角形性の値がコーティング前に比べて著しく減少する不具合が防止できることがわかる。

【0050】

【表1】

	被膜材質	被膜形成方法	被膜厚さ ( $\mu$ m)	水素量 (ppm)	$H_k$ (kA/m)
実施例1	クロム	無電解めっき	6	11	940
	鉄	無電解めっき	8	10	935
	コバルト	無電解めっき	3	9	930
	ニッケル	無電解めっき	17	23	925
	銅	無電解めっき	32	60	895
	亜鉛	無電解めっき	5	10	945
	パラジウム	スパッタリング	13	27	935
	銀	無電解めっき	9	18	910
	スズ	無電解めっき	60	95	890
	金	真空蒸着	5	11	915
比較例1	鉛	無電解めっき	14	12	900
	ハンダ	無電解めっき	9	13	905
	クロム	電気めっき	12	126	445
	ニッケル	電気めっき	19	162	430
	銅	電気めっき	29	218	315
	スズ	電気めっき	47	239	230
比較例2	金	電気めっき	6	105	485
	ハンダ	電気めっき	11	173	390

\*水素量は、磁石素材と被膜からなる試料全体に含まれる水素の分析値(相対値)で表す

【0051】実施例2

Ndが31.0重量%、Bが1.0重量%、残部Fe、および不可避免的

に含有される元素からなる組成を有し、平均粒径が3.0 $\mu$ mのネオジム-鉄-ボロン系原料粉末1kgにバインダーと

してポリビニルアルコールの10%水溶液を30g加え、さらに水を加えて攪拌することで濃度70%のスラリーを作製した。このスラリーをスプレードライヤーに供給して噴霧乾燥することで、平均粒子径(二次粒子径)が $80\mu\text{m}$ の造粒粉を得た。

【0052】続いて、この造粒粉を金型に供給し、磁界中成形した後、得られた成形体を水素中において $500^\circ\text{C}$ で2時間、脱バインダーした。引き続き $1080^\circ\text{C}$ で2時間焼結して外径 $2.0\text{mm}$ 、内径 $1.0\text{mm}$ 、高さ $1.0\text{mm}$ (単重 $0.018\text{g}$ 、 $\text{S/V}=6\text{mm}^{-1}$ )の試料を得た。

【0053】試料の配向方向は高さ方向であった。得られた試料の水素含有量は $9\text{ppm}$ であった。また、着磁後の磁気特性は、残留磁束密度 $B_r$ が $1.25\text{T}$ 、保磁力 $H_{cJ}$ が $1080\text{kA/m}$ 、減磁曲線の角形性は $960\text{kA/m}$ であった。

【0054】次に、得られた試料に表2に示す気相めっき、または無電解めっきによる第1層目の被膜を形成した後、さらに表2に示す第2層目の被膜を形成した。得られた2層コーティング後の試料に含まれる水素量と、着磁

後の減磁曲線の角形性をそれぞれ測定したを表2に示す。

#### 【0055】比較例2

実施例2で用いたものと同じロットの試料に、表2に示す実施例2の第2層と同じ仕様の被膜を第1層に形成した後、試料に含まれる水素量と、着磁後の減磁曲線の角形性をそれぞれ測定した結果を表2に示す。

【0056】表2に示した結果から、この発明によれば、超小型形状品の表面コーティングにおいて電気めっきの下地として気相めっき、または無電解めっき層を設けることにより、磁石素材と被膜に含まれる水素量を $100\text{ppm}$ 以下とすることができた。その結果として、下地層がない場合と比べて著しく減少する不具合が防止できることがわかる。

#### 【0057】

#### 【表2】

	第1層			第2層			水素量 (ppm)	$H_k$ (kA/m)
			厚さ $\mu\text{m}$			厚さ $\mu\text{m}$		
実施例2	コバルト	無電解めっき	6	ニッケル	電気めっき	25	94	920
	ニッケル	真空蒸着	8	クロム	電気めっき	15	32	950
	銅	無電解めっき	17	ハンダ	電気めっき	20	47	935
比較例2	ニッケル	電気めっき	25	-	-	-	186	95
	クロム	電気めっき	15	-	-	-	127	240
	ハンダ	電気めっき	20	-	-	-	169	175

\*水素量は、磁石素材と被膜からなる試料全体に含まれる水素の分析値(相対値)で表す

#### 【0058】

【発明の効果】この発明によると、超小型形状のR-Fe-B系焼結磁石の表面に施した金属又は合金のコーティングにより減磁曲線の角形性が著しく低下する問題が解消さ

れ、コーティング被膜の形成後の磁気特性の劣化が少なく、かつ耐食性にすぐれたR-Fe-B系焼結永久磁石が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テームコード(参考)

H 0 1 F 1/053

C 2 3 C 18/31

A

// C 2 3 C 18/31

H 0 1 F 1/04

H

(72) 発明者 西郷 恒和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 FA23 KA45

4K022 AA02 AA44 BA01 BA03 BA06

BA07 BA08 BA09 BA14 BA17

BA18 BA21 BA25 BA32 DA01

4K044 AA02 BA02 BA06 BA08 BA10

BC02 BC14 CA13 CA14 CA16

5E040 AA04 BC01 BD01 CA01 HB14

NN01 NN06